

<p>1999-372164/32 A60 G02 (A18 A23 A25 A82 A92 A94) FRAU 1997.12.19</p> <p>FRAUNHOFER GES FOERDERUNG ANGEWANDTEN *DE 19756790-A1</p> <p>1997.12.19 1997-1056790(+1997DE-1056790) (1999.07.01) C08K 3/08, B29C 47/00, C08J 3/205, 3/24, C08K 5/03, 5/092, 5/15, 5/10, 5/09, 5/01, C08J 5/00, 5/18</p> <p>Polymer containing discrete dispersed nanoparticles for the production of colored film, bottles or plates</p> <p>C1999-110038</p> <p>Addnl. Data: WAGENER M, KRUEGER G</p>	<p>A(12-B1, 12-P6A, 12-S9) G(2-A2)</p>
<p><u>NOVELTY</u></p> <p>A polymer (I) contains a dispersed fine particulate solid having a particle size of less than 20 nm and is essentially isolated within the polymer.</p> <p><u>DETAILED DESCRIPTION</u></p> <p>An INDEPENDENT CLAIM is included for a process for the formation of (I) by forming a stable dispersion of solid particles using a dispersing agent in a carrier fluid with optional separation of the carrier fluid from the liquid dispersion medium and the liquid medium is solidified to yield the polymer (I) containing dispersed nanoscale</p>	<p>solid particles.</p> <p><u>USE</u></p> <p>The polymer (I) is useful for the production of polymeric objects, coatings or film and for the production of colored film, bottles or plates (claimed).</p> <p><u>ADVANTAGE</u></p> <p>The polymer (I) contains discrete nanoparticles and is prepared without the need for energy intensive mixing operations.</p> <p><u>EXAMPLE</u></p> <p>A suspension of dioctylphthalate containing cobalt nanoparticles, (5-10 nm) was dispersed in an organosol of polyvinylchloride and dioctylphthalate to obtain a liquid medium containing 10 vol. % cobalt particles. The mixture was gelled at 180°C to yield a paint layer having superparamagnetic properties.</p> <p><u>TECHNOLOGY FOCUS</u></p> <p>DE 19756790-A+</p>

Polymers - Preferred Composition: The polymer is a polyamide, polyether, polyester, polymethane, vinyl or acrylic polymer.
Preferred Process: The carrier fluid is removed by evaporation under vacuum. A colloidal dispersion is formed in the carrier fluid by means of surface active agents, preferably sulfosuccinate or a fatty acid acylsarcosine. The carrier fluid is an aliphatic or aromatic hydrocarbon, an ether, ester, silicon oil or a polymeric compound, preferably toluene, dioctylphthalate, THF or decahydronaphthalene.
The first carrier fluid containing dispersed solid particles is exchanged for a second non-polymerizable fluid before introduction of the liquid medium. The liquid medium is a polymerizable monomer, a prepolymer containing a cross-linking agent, a molten polymer or a polymer in powder form that is added to the carrier fluid and melt extruded as a dry blend.

Inorganic Chemistry - Preferred Solid: The solid has a particle size of 5-10 nm. The polymer contains 0.1-30 vol.%, preferably up to 10 vol.% solids. The solid comprises magnetizable metallic particles, preferably of silver.
(5pp2370DwgNo.0/0)

DE 19756790-A



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 56 790 A 1**

⑲ Aktenzeichen: 197 56 790.8
⑳ Anmeldetag: 19. 12. 97
㉑ Offenlegungstag: 1. 7. 99

㉒ Int. Cl.⁶:
C 08 K 3/08
C 08 K 5/01
C 08 K 5/09
C 08 K 5/03
C 08 K 5/092
C 08 K 5/10
C 08 K 5/15
C 08 J 3/205
C 08 J 3/24
C 08 J 5/00
C 08 J 5/18
B 29 C 47/00

// C08L 25/00,27/00, 31/00,33/00,65/00, 67/00,71/00,77/00, B65D 65/38

⑲ Anmelder:
Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung e.V., 80636 München, DE

⑳ Vertreter:
Schneiders & Behrendt Rechts- und Patentanwälte,
44787 Bochum

㉒ Erfinder:
Wagener, Michael, Dipl.-Ing., 28215 Bremen, DE;
Krüger, Georg, Dr., 27711 Osterholz-Scharmbeck,
DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- ④ Prepolymer mit darin isoliert dispergierten nanoskaligen Feststoffteilchen, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung
- ⑤ Die Erfindung betrifft ein Polymer mit darin dispergierten Feststoffteilchen, die eine Teilchengröße von < 20 nm aufweisen und im wesentlichen isoliert darin dispergiert sind, sowie ein Verfahren zur Herstellung solch eines Polymers und seine Verwendung.

DE 197 56 790 A 1

DE 197 56 790 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Polymere mit darin dispergierten feinteiligen Feststoffteilchen, ein Verfahren zu seiner Herstellung und die Verwendung eines solchen Polymers.

Die Einarbeitung von insbesondere anorganischen Partikeln in monomere oder prepolymeren Flüssigkeiten, die mittels chemischer Reaktion zu Polymeren werden oder die Einarbeitung in Polymere im schmelzflüssigen Zustand ist geeignet, den Polymeren bestimmte Eigenschaften zu verleihen. Anorganische Partikel haben dabei verschiedene Aufgaben: sie wirken wie Füllstoffe, Pigmente, Farbstoffe oder Inhaltsstoffe mit besonderen Funktionen, nachfolgend als Zusätze bezeichnet. Als Zusätze werden die verschiedensten anorganischen Stoffe verwendet, vorzugsweise mineralische Stoffe wie Kreide, Kaolin, Schwespat oder Talkum, aber auch Stoffe wie Ruß, Zinkoxid, Aluminiumoxid, Siliciumoxid, Aluminium, Eisen, Silber und andere Metalle. Die Zusätze dienen der Verbesserung der mechanischen, elektrischen, optischen, mikrobiellen und sonstigen Eigenschaften. In einigen Fällen dienen die Polymere als Bindemittel, z. B. bei der Herstellung von sog. kunststoffgebundenen Magneten, die zu weit über 50 Masse-% aus hartmagnetischen Partikeln wie z. B. NdFeB oder SmCo bestehen und zu weit unterhalb 50 Masse-% aus der Polymermatrix, wie z. B. aus Polyamiden (PA 6, PA 11, PA 12) oder Polyestern.

In allen bekannten Fällen, in denen anorganische Partikel in Polymere oder polymerisierbare Systeme eingearbeitet werden, gelingt die Einarbeitung nur in Pulverform, in Form eines Masterbatches oder in Form von Dispersionen, in denen Agglomerate vorliegen. Die Einarbeitung der Zusätze in organische Gießharze und Lacke auf der Basis organischer Stoffe und in aufgeschmolzene Polymere (polymerisierbare und polymere Systeme) ist von den Abmessungen der Primärteilchen und der Agglomerate abhängig. Typischerweise besitzen die Agglomerate mittlere Partikelgrößen über 500 nm (Kunststoffaschenbuch, 26. Ausgabe, Hanser Verlag München 1995). Die Agglomerate bestehen dabei in der Regel aus Primärteilchen mit Partikelgrößen im Bereich von 20 bis 100 nm. (Handbuch der Technischen Chemie, Verlag Chemie Weinheim 1993 S. 633). Die Agglomerate sind stets um ein mehrfaches größer als die Primärteilchen.

Das Zerteilen und Dispergieren der Agglomerate in der Polymermatrix erfordert erhebliche mechanische Energie, die zu einer thermischen Schädigung der Polymere führen kann.

Die Menge der anorganischen Zusätze bestimmt in starkem Maße die Polymereigenschaften, wobei in vielen Fällen eine möglichst geringe Menge an diesen Zusätzen mit möglichst großer Wirkung angestrebt wird. Beispiele dafür sind das Einfärben mit Farbpigmenten und die Herstellung von Kunststoffen, die magnetisierbar sein sollen. Bei vielen Anwendungen wird von Kunststoffen ein antistatisches Verhalten verlangt. Dazu müssen zum Teil große Mengen an leitfähigen Stoffen eingearbeitet werden, um die Kunststoffe antistatisch auszurüsten. Geeignet sind neben Ruß auch Metallpulver, u. a. aus Messing, Kupfer, Nickel oder Silber. Die Partikelmenge ist dabei so groß, daß einige andere günstige Eigenschaften wie die geringe Dichte, die große Zähigkeit, der geringe Verschleiß oder die Duktilität negativ beeinflusst werden, besonders dann, wenn die Eigenschaften auf die Dichte bezogen werden. Die direkte Zugabe von Metallpulvern stößt mengenmäßig auf Schwierigkeiten, so daß leichtere Füllstoffe metallisiert und eingearbeitet werden und auf diese Weise der antistatische Charakter hergestellt wird. Die metallisierten Füllstoffe sind teuer und erhöhen die Kosten antistatisch ausgerüsteter Kunststoffe erheblich. Um die Gefahr der Oxidation bei den metallisierten Füllstoffen auszu-

schließen, müssen u. a. die teuren Metalle Silber und Nickel eingesetzt werden. Jede Verringerung der Masse-Anteile dieser Elemente im Polymer wirkt sich bei sonst gleichem antistatischen Verhalten deshalb kostensenkend aus. Des weiteren werden im medizinischen Bereich Silberpartikel in Polymere eingearbeitet, um eine antimikrobielle Wirkung zu erzielen. Dabei werden entweder agglomerierte Partikel oder metallisierte Kunststoffpartikel in die Polymere eingearbeitet.

Die bekannten Polymeren mit anorganischen, insbesondere metallischen Zusätzen, die darin in agglomerierter Form vorliegen, haben eine Reihe von Nachteilen. Die Tendenz zur Agglomeration bedingt einen erhöhten Materialeinsatz, der nicht nur Auswirkungen auf die Kosten des Produkts hat. Eine Folge ist eine wesentlich erhöhte Dichte des gefüllten Polymers mit weiteren Auswirkungen auf die Kristallinität des Polymers – die Zusätze wirken als Keimbildner – und eine unerwünschte Änderung der elektrischen Eigenschaften. Vielfach tritt eine begrenzte Lebensmittelve-träglichkeit auf und sind Anwendungen im medizinischem Bereich nicht möglich, wenn man von mit Silber gefüllten Polymeren absieht. Auch hier wird aber aufgrund der Agglomeratbildung ein unerwünschter hoher Silberzusatz benötigt. Schließlich verursachen anorganische und metallische Zusätze in Form agglomerierter Teilchen eine Verringerung der Zähigkeit des Polymers.

Zur Herstellung transparenter Polymere konnten bisher nur lösliche Farbstoffe eingesetzt werden, da Agglomerate aus metallischem Primärteilchen nicht durchscheinend sind. Anorganische Farbstoffe nehmen unerwünschten Einfluß auf die Polymereigenschaften. Ein typisches Beispiel für den Zusammenhang von erwünschter Einfärbung und unerwünschter Materialbeeinflussung sind Eisenoxidpartikel, die eine Rotfärbung bewirken, gleichzeitig aber auch das Kristallitwachstum beschleunigen und die Kristallite teilkristalliner Kunststoffe verkleinern (Kunststoffhandbuch, Band 1, Hansa Verlag München 1990).

Aufgrund der hohen Dichte metallischer Zusätze wird die Dichte metallgefüllter Kunststoffe deutlich erhöht. So steigt z. B. die Dichte von Kompositen aus hartmagnetischen Partikeln und Kunststoffen bis auf 4 g/cm³ und von füllstoffhaltigen Kunststoffen bis auf 3 g/cm³. Die mechanischen Eigenschaften des Matrixmaterials werden dadurch erheblich verschlechtert. Die Zugfestigkeit von Kompositen aus Polyamid 12 sinkt dabei auf 60 MPa, die Dehnung auf 1,2%.

Dementsprechend liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, Polymere bzw. Verfahren zur Herstellung von Polymeren bereitzustellen, die die durch die Agglomeratbildung der darin verteilten feinteiligen Feststoffpartikel bedingten Nachteile vermeidet.

Diese Aufgabe wird mit einem Polymer der eingangs genannten Art gelöst, bei dem die Feststoffteilchen eine Teilchengröße von < 20 nm aufweisen und im wesentlichen isoliert dispergiert sind.

Der Begriff "isoliert" oder auch "diskret" in Verbindung mit der Verteilung der Feststoffpartikel bedeutet, daß keine Agglomeratbildung auftritt.

Besonders bevorzugt ist eine Teilchengröße der isoliert dispergierten Feststoffpartikel von 5 bis 10 nm. Die Feststoffe können in einer Menge von 0,1 bis 30 Vol.-% im Polymer zugegen sein, vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 10 Vol.-%.

Das erfindungsgemäße Polymer kann im Grunde genommen beliebige nicht lösliche dispergierte Partikel enthalten. Besonders bevorzugt ist aber ein Polymer, das anorganische Feststoffpartikel dispergiert enthält, insbesondere solche aus Metall, beispielsweise magnetisierbare Metallpartikel oder Silber. Es können aber auch keramische Materialien ver-

wandt werden, mineralische Zusätze oder nichtmetallische elementare Zusätze, beispielsweise Ruß.

Als Polymere kommen im Grunde genommen beliebige in Frage. Voraussetzung ist, daß diese Polymere oder ihre Vorläufer in einen Zustand gebracht werden können, die die Aufnahme und feindisperse isolierte Verteilung der Feststoffpartikel im Polymer ermöglicht. Genannt werden können beispielsweise Polyether, Polyamide, Polyester, Polyolefine, Polyurethane, Vinyl- und Acrylat-Polymere, Co- und Terpolymere beispielsweise der genannten Klassen, etc.

Die erfindungsgemäßen Polymere können nach einem Verfahren hergestellt werden, bei dem zunächst eine stabile isolierte Dispersion der nanoskaligen Feststoffteilchen einer Teilchengröße < 20 nm in einer Trägerflüssigkeit hergestellt wird, diese Dispersion in einem flüssigem Medium verteilt wird, wonach ggfs. die Trägerflüssigkeit aus dem flüssigem Medium entfernt wird, so daß das flüssige Medium zum Trägermedium wird, und das flüssige Medium unter Erhalt des Polymeren mit den darin isoliert dispergierten nanoskaligen Feststoffteilchen verfestigt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren sieht die Einarbeitung von Dispersionen von isolierten nanoskaligen, insbesondere anorganischen Partikeln und geeigneten Trägerflüssigkeiten (Flüssigkeit A), die nach dem Stand der Technik hergestellt werden können, in andere Flüssigkeiten (Flüssigkeiten B oder C) vor, ohne daß dabei die isolierte Dispergierung der Primärteilchen in den Flüssigkeiten A, B oder C aufgehoben wird. Die Auswahl der geeigneten Flüssigkeiten und die Einarbeitung der isolierten nanoskaligen Partikeln erfolgt so, daß dabei die Partikeln nicht agglomerieren und damit in der zweiten Trägerflüssigkeit (Flüssigkeit B) oder dem flüssigem Medium (Flüssigkeit C) ebenfalls als isolierte nanoskalige Partikel vorliegen. Die zweite Trägerflüssigkeit (Flüssigkeit B) ist im allgemeinen eine Flüssigkeit, die unter Normalbedingungen flüssig ist und meist selbst nicht oder nicht allein zur Polymerisation befähigt ist. Sie ist dazu bestimmt, in das zur Ausbildung eines festen Polymers befähigte flüssige Medium (Flüssigkeit C) eingemischt zu werden. Entsprechendes gilt für die Trägerflüssigkeit (Flüssigkeit A), sofern kein Transfer in eine zweite Trägerflüssigkeit (Flüssigkeit B) stattfindet. Das flüssige Medium ist eine Flüssigkeit, die unter Normalbedingungen flüssig ist und überdurch einen Schmelzprozeß in den flüssigen Zustand überführt wurde. Die in das flüssige Medium eingebrachte Trägerflüssigkeit kann, je nach Bedarf, daraus wieder ausgetrieben werden, beispielsweise durch Verdampfung, vorzugsweise im Vakuum oder bei erhöhter Temperatur, oder in dem flüssigem Medium verbleiben und damit homogen vermischt werden. In jedem Fall wird das flüssige Medium, mit oder ohne zugesetzter Trägerflüssigkeit, zum Trägermedium für die isoliert dispergierten Feststoffteilchen mit einer Teilchengröße < 20 nm. Auch der Austausch einer ersten Trägerflüssigkeit gegen eine zweite Trägerflüssigkeit kann durch Verdampfung, vorzugsweise im Vakuum oder bei erhöhter Temperatur Vakuumdestillation erfolgen.

Ist das flüssige Medium ein polymerisationsfähiges Monomer oder Prepolymer, wird es durch geeignete Maßnahmen, beispielsweise Zusatz eines Polymerisationsinitiators, Strahlung, Erhitzen oder dergleichen, ggfs. auch durch die in Form des Trägermediums zugesetzte zweite zur Polymerisation erforderliche Komponente mit oder ohne Katalysator, in ein Polymerisat überführt. Ist das flüssige Medium ein verflüssigtes Polymer, wird es durch Abkühlen oder direkte Verarbeitung in ein festes Polymer oder einen aus dem Polymer hergestellten Gegenstand überführt, wobei die dispergierten Feststoffteilchen im Polymer in isoliertem feindisperssem Zustand vorliegen.

Durch den Austausch der Trägerflüssigkeiten für die dis-

kret verteilten nanoskaligen Partikel oder die Herstellung der homogenen Mischung entstehen Flüssigkeiten, die selbst in den polymeren Zustand überführt werden oder als polymerisierbarer oder nicht polymerisierbarer Bestandteil in andere polymerisierbare oder nichtpolymerisierbare Stoffe eingearbeitet werden können. Wesentlich für das neue polymerisierbare oder nichtpolymerisierbare System ist, daß die nanoskaligen Partikel am Ende aller Mischprozesse überwiegend isoliert dispergiert bleiben.

Zweckmäßigerweise werden im erfindungsgemäßen Verfahren die Feststoffteilchen mit Hilfe oberflächenaktiver Substanzen in den kolloidal dispergierten Zustand in der Trägerflüssigkeit gebracht. Als oberflächenaktive Substanzen kommen in erster Linie Sulfosuccinate und Fettsäureacylsarcosine in Frage. Die Auswahl der oberflächenaktiven Substanzen ist aber auch von der Natur des flüssigen Mediums abhängig, da kein negativer Einfluß auf eine evtl. nachfolgende Polymerisationsreaktion stattfinden darf.

Als Trägerflüssigkeit kommen insbesondere aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, Ether, Ester, Silikonöl, aber auch polymerisationsfähige Monomere oder Prepolymere oder auch zur Polymerisation des flüssigen Mediums benötigte zweite Komponenten in Frage. Als Beispiele seien Octylphthalate, Toluol, THF oder Decahydronaphthalin genannt. Besonders bevorzugt sind als Trägerflüssigkeit solche Substanzen, die anschließend im Polymer verbleiben können, da sie darin eine Aufgabe erfüllen, beispielsweise als Weichmacher oder Flammenschutzmittel, etwa DOP oder Phosphorsäureester.

Als flüssiges Medium werden in erster Linie polymerisierbare Monomere oder Prepolymere eingesetzt. Weiterhin ist die Verwendung geschmolzener Polymere ohne weiteres möglich. In letzterem Fall ist als Variante vorgesehen, daß die Trägerflüssigkeit mit den darin isoliert dispergierten nanoskaligen Teilchen einem Polymerpulver zugesetzt wird und damit vermischt wird und dieses Dry Blend anschließend in einem Extruder aufgeschmolzen und mit den diskret darin dispergierten Teilchen zu Formmassen und/oder, in weiteren Schritten, zu Formteilen oder bahnenförmigen Produkten, insbesondere auch Folien verarbeitet wird.

Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymere zur Herstellung von Kunststoffgegenständen, Beschichtungen, Lacken und dergleichen. Besonders geeignet sind die erfindungsgemäß mit diskret dispergierten Teilchen gefüllten Polymere zur Herstellung von transparenten, gefärbten Folien oder Flaschen.

Schließlich betrifft die Erfindung auch die Verwendung von mit nanoskaligen Teilchen einer Größe von < 20 nm beladenen Trägerflüssigkeiten, die diese Teilchen in diskretem, d. h. nicht agglomerierten Zustand enthalten, zur Herstellung von Polymeren mit darin isoliert dispergierten nanoskaligen Feststoffpartikeln.

Durch die Erfindung werden Polymersysteme und Flüssigkeiten mit insbesondere anorganischen, überwiegend metallischen Partikeln bereitgestellt, die diese Partikel nanoskalig und isoliert dispergiert enthalten. Durch diese Art der Herstellung entstehen Polymere oder Flüssigkeiten, die z. B. bei der Einarbeitung von nanoskaligen Eisen-, Cobalt- und/oder Nickelpartikeln magnetisierbar sind. Die Volumenanteile der Partikel zur Gewährleistung des magnetisierbaren Charakters liegen unterhalb 30 Vol.-%, vorzugsweise bei etwa 10 Vol.-% in der polymeren Matrix. Dadurch liegt die Dichte z. B. eines magnetisierbaren polymerisierten Kohlenwasserstoffs bei etwa $1,2 \text{ g/cm}^3$, d. h. erheblich unter der Dichte eines konventionellen Materials.

Bei der Einarbeitung von nanoskaligen, isolierten Silberpartikeln entstehen Polymere oder polymerisierbare Systeme, die sich schon bei sehr geringen Silberanteilen anti-

mikrobiell verhalten, so daß diese Systeme für medizinische Zwecke eingesetzt werden können. Ein weiteres Anwendungsgebiet ist der Lebensmittelbereich, in Verpackungen oder in Geräten, die mit Lebensmitteln in Berührung kommen.

Verfahren zur Einarbeitung isolierter, insbesondere anorganischer Nanopartikel einer Teilchengröße < 20 nm in eine Trägerflüssigkeit sind an und für sich bekannt. Insbesondere kommen hier Verfahren zur Dispergierung mit Hilfe von Ultraschall in Frage. Es können auch in situ-Dispersionen hergestellt werden, die durch Fällung bzw. Redoxreaktionen entsprechender Ausgangsmaterialien in der Trägerflüssigkeit erhalten werden.

Mit Erfolg wurden als polymere Träger Poly-THF-Schmelzen, Polyamide, insbesondere Polyamid 6, Polyamid 8 und Polyamid 11, Polyester, insbesondere PET, Polystyrol, Polydivinylbenzol, Polymethylmethacrylat, Polyisopren, Polyvinylacetat und Polyethylenglykol eingesetzt.

Die Erfindung wird durch nachfolgende Beispiele näher erläutert.

Beispiele

Beispiel 1

Mittels Ultraschall wird eine Dispersion von 10 Vol.-% Cobalt-Partikeln einer Teilchengröße von 5 bis 10 nm in 90 Vol.-% Toluol hergestellt, wobei der kolloidale Zustand durch Zugabe von Natriumdioctylsulfosuccinat in einer Menge von 0,5 Vol.-% stabilisiert wird. Diese Suspension wird in 100 Teile Commaron eingemischt, so daß die Cobalt-Teilchen homogen isoliert verteilt sind. Als weitere flüssige Medien kommen Kohlenwasserstoffe, wie Polyterphenharze, die petrochemischen Kohlenwasserstoffe aber auch Commaron-Inden-Harze in Frage. Nach diesem Mischprozeß wird das Toluol im Vakuum abgedampft, so daß die Suspension aus den isolierten Cobalt-Partikeln in dem flüssigen Kohlenwasserstoff vorliegt. Dem Kohlenwasserstoff wird anschließend ein üblicher Vernetzer zugesetzt. Bei diesen Verfahrensschritten trat keine Aggregation der isolierten Cobalt-Partikel auf. Nach dem Vernetzen des Kohlenwasserstoffs liegen die Nanopartikel isoliert im Polymer vor. Das Polymer hat ausgeprägte superparamagnetische Eigenschaften. Eine Oxidation der Nanopartikel tritt durch Einbettung der Teilchen in die Polymermatrix nicht auf.

Entsprechende Polymere mit Eisen, Cobalt und Nickel als metallischer Komponente konnten mit Toluol, Tetrahydrofuran und Decahydronaphthalin als Trägerflüssigkeiten hergestellt werden. Lauroylsarcosin wurde alternativ zur Natriumdioctylsulfosuccinat als Dispergiermittel eingesetzt. Die metallische Dotierung betrug 1 bis 10 Vol.-% im fertigen Polymer.

Beispiel 2

Eine Suspension aus nanoskaligen Silberpartikeln einer Teilchengröße im Bereich von 5 bis 10 nm wurde durch thermische Verdampfung von Silber in Dioctylphthalat (DOP) hergestellt. Diese Suspension wurde mit PVC-Pulver in einem Mischungsverhältnis von 30 Teilen dotiertem DOP und 70 Teilen PVC-Pulver gemischt und in ein Dry Blend umgewandelt. Aus dem Dry Blend wurden durch Schmelzextrusion Folien hergestellt. Die Folien zeichnen sich durch vollständige Transparenz bei einer braungelben Eigenfarbe aus. Die Zugfestigkeit der Mischung liegt bei 36 MPa. Der 100%-Spannungswert beträgt 19 MPa. Vergleichbare PVC-Folien, die auf herkömmliche Art und Weise hergestellt

wurden, erreichen Zugfestigkeiten von 23 MPa.

Entsprechende Mischungen wurden im Verhältnis 60 Teile PVC-Pulver/40 Teile silberdotiertes DOP (nach Volumen) hergestellt.

- 5 Eine Mischung aus 60 Vol.-% PVC-Pulver, 35 Vol.-% DOP mit isolierten Silber-Nanopartikeln in einer Menge von 1 Vol.-% sowie 5 Vol.-% DOP ohne Partikelzusatz ergibt nach der Homogenisierung und Schmelzextrusion aus dem Dry Blend transparente Folien, deren Festigkeit und Farbe sich deutlich von denen der vorstehend beschriebenen Folie unterscheiden.

Beispiel 3

- 15 Eine Suspension aus DOP mit Cobalt-Nanopartikeln einer Teilchengröße von 5 bis 10 nm wird in ein Organosol aus PVC und DOP dispergiert, so daß ein flüssiges Medium mit 10 Vol.-% Cobaltteilchen entsteht. Die Mischung wird anschließend bei 180°C in einem Einbrennofen geliegt. Es entsteht eine Lackschicht mit superparamagnetischen Eigenschaften.

- Wie dargestellt, sind die erfindungsgemäßen Polymere vielseitig verwendbar. Sie können zu Kunststoffartikeln verarbeitet werden, die bestimmte Eigenschaften aufweisen, beispielsweise magnetisierbare oder antimikrobielle. Insbesondere sind hier zu nennen Kunststoffformteile und Folien. Desweiteren können Lacksysteme hergestellt werden. Alle bekannten Verfahren der Kunststoffverarbeitung und -formung können eingesetzt werden. Nach der Verfestigung des Polymers unter Einschluß der Nanopartikel ändert sich an deren feindispersen Zustand nichts mehr.

Patentansprüche

1. Polymer mit darin dispergiertem feinteiligen Feststoffen, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Feststoffe eine Teilchengröße von < 20 nm aufweisen und im wesentlichen isoliert im Polymer dispergiert sind.
2. Polymer nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Feststoffe eine Teilchengröße im Bereich von 5 bis 10 nm haben.
3. Polymer nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß es 0,1 bis 30 Vol.-% feinteilige Feststoffe einer Teilchengröße < 20 nm enthält.
4. Polymer nach Anspruch 3, **gekennzeichnet durch** 1 bis 10 Vol.-% feinteilige Feststoffe.
5. Polymer nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die feinteiligen Feststoffe Metallpartikel sind.
6. Polymer nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die feinteiligen Feststoffe magnetisierbar sind.
7. Polymer nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die feinteiligen Feststoffe aus Silber bestehen.
8. Polymer nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß es ein Polyamid, Polyester, Polymethan, Vinyl- oder Acrylpolymer ist.
9. Verwendung eines Polymers nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung von Kunststoffgegenständen, Beschichtungen oder Folien.
10. Verwendung nach Anspruch 9 für die Herstellung von transparenten gefärbten Folien, Flaschen oder Platten.
11. Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit darin isoliert dispergierten nanoskaligen Feststoffteilchen einer Teilchengröße < 20 nm, nach einem der An-

sprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst mit Hilfe eines Dispergiermittels eine stabile isolierte Dispersion der Feststoffteilchen in einer Trägerflüssigkeit hergestellt wird, diese Dispersion in einem flüssigen Medium verteilt wird, wonach ggfs. die Trägerflüssigkeit aus dem flüssigem Medium entfernt wird, so daß das flüssige Medium zum Trägermedium wird, und das flüssige Medium unter Erhalt des Polymeren mit den darin isoliert dispergierten nanoskaligen Feststoffteilchen verfestigt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Trägerflüssigkeit durch Abdampfen im Vakuum entfernt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Feststoffteilchen in der Trägerflüssigkeit mit Hilfe oberflächenaktiver Substanzen in den kolloidal dispergierten Zustand gebracht werden.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß ein Sulfosuccinat oder ein Fettsäureacylsarkosin als oberflächenaktive Substanz verwandt wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß als Trägerflüssigkeit ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff, ein Ether, Ester, Silikonöl oder eine polymere Verbindung verwandt wird.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß als Trägerflüssigkeit Dioctylphthalat, Toluol, THF oder Decahydronaphthalin verwandt wird.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß eine erste Trägerflüssigkeit mit den darin isoliert dispergierten nanoskaligen Feststoffteilchen gegen eine zweite Trägerflüssigkeit ausgetauscht wird, die anschließend in das flüssige Medium eingebracht wird.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Trägerflüssigkeit nicht polymerisierbar ist.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssige Medium ein polymerisierbares Monomer oder Prepolymer ist.

20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß dem flüssigem Medium ein Vernetzer zugesetzt wird.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß als flüssiges Medium ein geschmolzenes Polymer verwandt wird.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß als flüssiges Medium ein pulverförmiges Polymer verwandt wird, dem die Trägerflüssigkeit zugesetzt wird, und das als Dry Blend schmelzextrudiert wird.

55

60

65

- Leerseite -